

И.А.Леенсон

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Методическая разработка к спецпрактикуму
"Экспериментальные методы химической кинетики"

Москва – 2006

ЧАСТЬ I (ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ)

После ознакомления с методом спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (см. литературу в конце этой части) ответьте на следующие вопросы и задания.

1. Можно ли по цвету вещества предсказать его спектр поглощения в видимой и УФ-области? И наоборот – можно ли по спектру вещества предсказать его цвет? Приведите примеры для обоснования своего ответа.

На рис.1 приведены спектры поглощения водных растворов двух неорганических солей в видимой области спектра. Попробуйте предсказать их цвет.

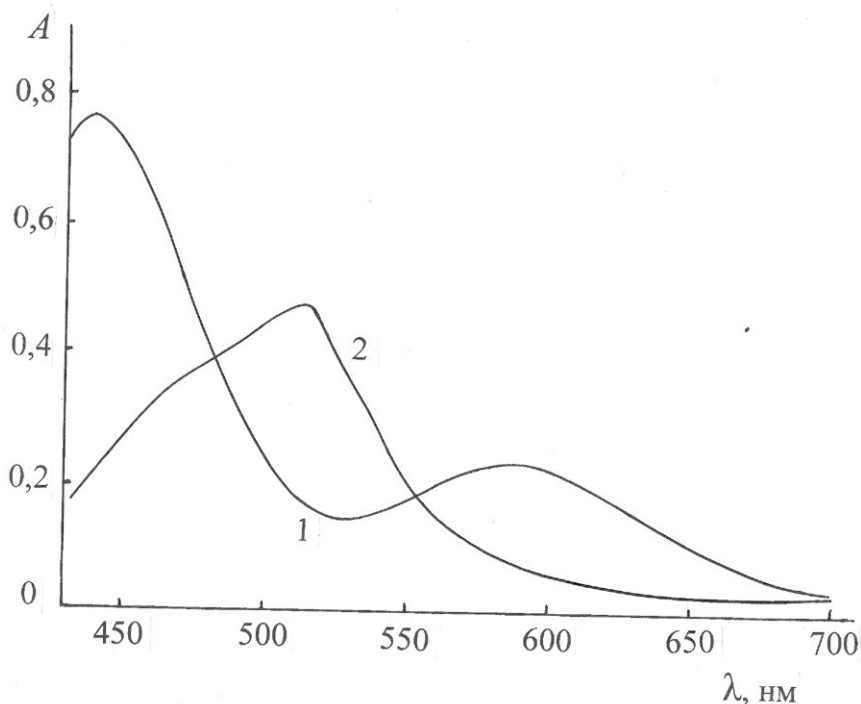


Рис.1

2. Некоторое вещество имеет один максимум поглощения при 380 нм. Какой цвет оно может иметь? Рассмотрите случаи разной формы спектра.

3. Комплекс иона Fe^{2+} с органическим лигандом 1,10-фенантролином имеет красный цвет и применяется для количественного определения ионов железа(II) в водном растворе (максимум поглощения при 510 нм). Какой цвет будет иметь небо в яркий солнечный день, если смотреть на него через интерференционный фильтр, который пропускает почти монохроматический свет при 510 нм с шириной полосы пропускания 5 нм? Почему через этот фильтр не удастся разглядеть предметы в комнате?

4. Оптическое поглощение вещества при некоторой длине волны $A = 1,5$ (A – от англ. *absorbance*; символ D – от англ. *density*, как и термин «оптическая плотность», по правилам ИЮПАК следует считать устаревшими). Сколько света (в процентах) пропускает вещество при этой длине волны?

5. Обсудите возможности применения метода спектрофотометрии в видимой и УФ-области для качественного анализа химических соединений и их смесей. Возможно ли применить этот метод, например, для анализа смеси алифатических спиртов? Смеси алифатических кетонов? Отличить растворы нафталина и антрацена? Приведите другие примеры.

6. Что вы можете сказать об использовании метода спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой области для анализа примесей в веществе? Можно ли таким способом определить процентное содержание воды в спирте? Бензола в абсолютном спирте (как он мог там появиться)? От чего зависит чувствительность этого метода и как ее можно повысить? Приведите другие примеры.

7. Для количественного определения не слишком разбавленных водных растворов солей Sm^{3+} можно использовать оптическое поглощение этих солей, которое проявляется в виде очень узкой (менее 5 нм) линии в спектре при 401 нм. Какова может быть причина ошибки при анализе этих ионов указанным методом? Как следует записывать спектр этого вещества для получения корректных результатов?

8. Вещества А и В образуют в растворе слабый комплекс АВ (его константа равновесия менее 1 л/моль при комнатной температуре). Комплекс имеет собственное оптическое поглощение, отличающееся от поглощения соединений А и В, однако все три полосы поглощения сильно перекрываются и имеют близкие значения молярного коэффициента поглощения. Для изучения термодинамических и некоторых других характеристик комплекса необходимо изучить его спектр. Однако если взять низкие концентрации соединений А и В в растворе, чтобы их полосы поглощения не мешали наблюдению поглощения комплекса, то из-за сдвига равновесия $A + B \rightleftharpoons AB$ влево при разбавлении раствора концентрация АВ станет настолько малой, что его оптическое поглощение практически не будет регистрироваться на фоне полос веществ А и В. Предложите способы изучения комплекса АВ методом спектрофотометрии.

9. В спектре поглощения гептана в области 240 – 280 нм регистрируется ряд полос ($A \leq 0,3$) из-за примесей ароматических углеводородов. Что можно предпринять (и в каких случаях это необходимо), чтобы изучить оптическое поглощение конкретного вещества в растворе гептана именно в этой области? Какими методами можно очистить гептан от ароматических соединений?

10. Почему при записи спектров в ультрафиолетовой и видимой области практически не используют такой распространенный в ИК-спектроскопии прием, как вычитание полос поглощения растворителя путем помещения чистого растворителя в кювету сравнения? Ответ следует обосновать конкретным расчетом.

11. Почему практически все современные спектрофотометры двухлучевые?

12. Ваш образец слегка мутный, отфильтровать его не удается. Как это может отразиться на его спектре поглощения в видимой и ультрафиолетовой области? Какие меры можно предпринять, чтобы этот спектр улучшить?

13. У спектрофотометра, на котором вы работаете, сбита настройка шкалы длин волн, а вы об этом не знаете. Например, в области 600 – 700 нм прибор завышает все показания на 10 – 15 нм, а в области 250 – 300 нм – занижает на 5 – 6 нм. Каковы могут быть последствия этого незнания? Что можно предпринять, если у вас появились такие подозрения?

14. В ИК-спектрометрах кювета с образцом, как правило, расположена между источником излучения и монохроматором, и это весьма облегчает работу с нестандартными образцами; например, можно использовать различные громоздкие держатели образцов и при этом не закрывать крышку кюветного отделения. В то же время в спектрофотометрах, работающих в УФ и видимой области, кювета с образцом обычно располагается между

монохроматором и приемником излучения; при этом крышка кюветного отделения должна быть плотно закрыта (иначе прибор не будет работать). В чем причина такого различия и как оно сказывается на практической работе с указанными приборами?

15. Чем будут отличаться спектры поглощения соединения в УФ- и видимой области при их записи на приборе, дающем линейную развертку по длинам волн, и на приборе, дающем линейную развертку по волновым числам?

16. Современные спектрофотометры имеют длинноволновой предел поглощения от 700 до 900 нм. Но ряд приборов позволяет "захватывать" ближнюю ИК-область (до 2 – 2,5 мкм). Как это достигается? Почему в этой области появляются пики таких растворителей, как вода, которая в данной области не имеет ни электронных переходов, ни полос, обусловленных валентными колебаниями?

17. Источники УФ-излучения спектрофотометров (водородная или дейтериевая газоразрядная лампа) должны давать такую интенсивность излучения, падающего на кювету с образцом, которая легко бы измерялась с достаточной точностью регистрирующим прибором (фотоумножителем) и в то же время не вызывала бы в образце заметных фотохимических превращений. Оцените верхний предел интенсивности света (квант/с), падающего на стандартную кювету с раствором, при которой зондирующий свет прибора не мешал бы измерению скорости темновой реакции. Предположите, что изучается темновая реакция хлорирования алкена, которая осуществляется по радикально-цепному механизму (длина цепи 10000), за которой следят по оптическому поглощению хлора; все необходимые для решения задачи численные значения оцените сами или найдите в литературе.

Ответить на приведенные вопросы вам поможет здравый смысл, «общехимическая» подготовка, а также различные пособия по спектрофотометрии, например:

1. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Высшая школы, 1980, с. 5 –31.
2. О.В.Свердлова. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985.
3. Э.Штерн, К.Тиммонс. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
4. Дж.Бранд, Г.Эшлинтон. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 9 – 20, 51 – 61, 187 – 222.

Часть II (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ)

Ваша задача – получить максимум информации по термодинамике и кинетике для обратимой реакции $D \rightleftharpoons 2M$, где M – 2-метил-2-нитрозопропан (*t*-BuNO), D – его димер (попробуйте изобразить его структурную формулу). Последовательно выполните следующие задания. (Для экономии времени и ценного реактива часть экспериментальных данных вы получите в готовом виде.)

1. Если растворить бесцветный кристаллический димер в органическом растворителе, то получится раствор синего цвета, обесцвечивающийся на свету (что с ним при этом происходит, если при действии света раствор дает интенсивный сигнал ЭПР? Каково может быть применение этого вещества для изучения кинетики и механизма радикальных реакций?). Спектр поглощения синего раствора в видимой и УФ-области приведен на рис.2, где $[M]_0$ – концентрация, рассчитанная по навеске в предположении, что в растворе находится только мономер.

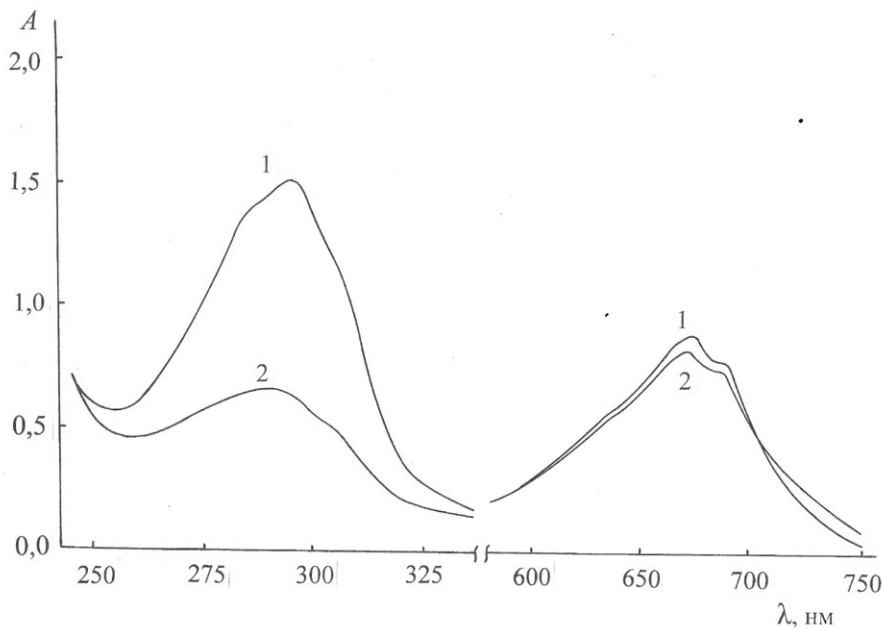


Рис.2. Спектры поглощения раствора *t*-BuNO в *n*-гептане при $[M]_0 = 0,044$ моль/л и $l = 1$ см при двух температурах: 1 – при 40°C, 2 – при 60°C. Все изменения в спектрах полностью обратимы, но требуют времени (1 – 2 минуты при 40°C, меньше минуты при 60°C).

Объясните цвет раствора. Какая полоса принадлежит мономеру и какая – димеру? Почему полосы поглощения не «гладкие», а имеют «плечи»? Сравните спектр раствора 2-метил-2-нитропропана при комнатной температуре (рис.3, спектр 1) со спектром этого же вещества в прозрачном стеклообразном растворителе при температуре кипения жидкого азота (77 К, рис.3, спектр 2). Как объяснить изменение вида спектра? Какие вы знаете стеклующиеся растворители и почему они не кристаллизуются при охлаждении?

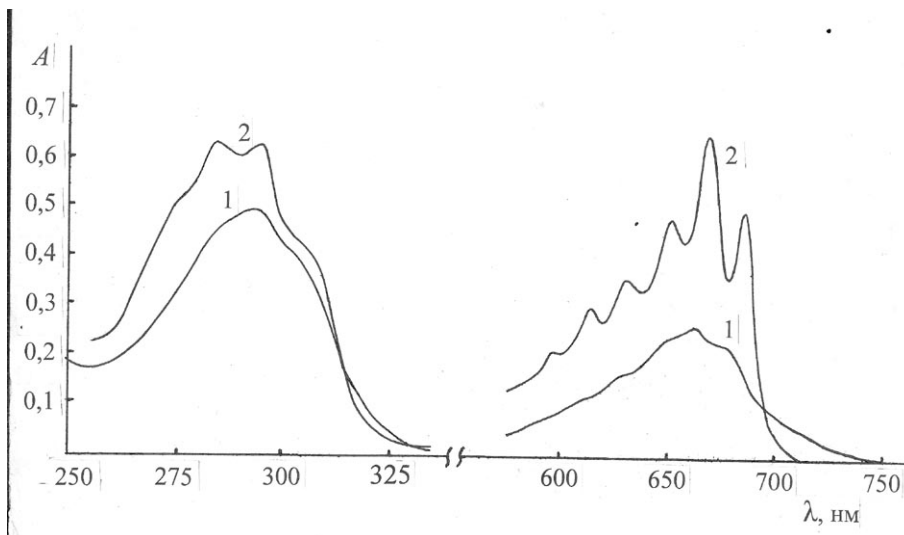


Рис.3. Спектры поглощения 2-метил-2-нитропропана при 20°C (1) и при 77 К (2) при равной концентрации и длине оптического пути.

О чем свидетельствуют изменения спектра при изменении температуры (обратите внимание на то, что эти изменения происходят не мгновенно)? Смещено ли равновесие димер – мономер в условиях, указанных на рис.2, и если да, то в какую сторону? Что можно сказать о молярных коэффициентах поглощения мономера и димера ϵ (в максимуме полосы)

и их соотношении (качественно)? Попробуйте также объяснить, почему при нагревании снижается интенсивность в максимуме полосы мономера (рис.2) и почему при очень сильном охлаждении равновесие не смещается полностью в сторону димера (рис.3)?

2. Для определения константы равновесия K (а также более точного значения молярного коэффициента поглощения ϵ) воспользуйтесь зависимостью оптического поглощения мономера в его максимуме от концентрации вещества в растворе (см. табл.1).

Таблица 1.

Зависимость оптического поглощения мономера (A_M) t -BuNO при $\lambda = 678$ нм (максимум полосы поглощения) от общего количества вещества в растворе $[M]_0$ при длине оптического пути $l = 0,1$ см и температуре $20,0^\circ\text{C}$. Каждое значение A_M измерено после 1- часового выдерживания приготовленного раствора для установления равновесия.

$[M]_0/$ моль л ⁻¹	0,136	0,272	0,408	0,544	0,680	0,816
A_M	0,275	0,52	0,73	0,92	1,08	1,26

Почему значения A_M определяли в тонкой кювете? Что будет, если использовать стандартную кювету толщиной 1 см? Почему график зависимости A_M от $[M]_0$ (постройте его!) нелинеен (отклоняется от закона Ламберта – Бера)?

Чтобы рассчитать константу равновесия обратимой диссоциации димера по приведенным данным, можно воспользоваться следующим приемом. Для поглощения мономера можно записать равенство

$$A_M = \epsilon_M[M]l \quad (1)$$

где $[M]$ – равновесная концентрация мономера в растворе, ϵ_M – молярный коэффициент поглощения мономера в максимуме его полосы (л/моль·см). Введем величину $\epsilon_{\text{эфф}}$ – эффективного молярного коэффициента поглощения мономера, который вычисляется в предположении, что в растворе находится только мономер:

$$A_M = \epsilon_{\text{эфф}}[M]_0l \quad (2)$$

Из уравнений (1,2) следует, что

$$[M]/[M]_0 = \epsilon_{\text{эфф}}/\epsilon_M \quad (3)$$

Являются ли константами величины ϵ_M и $\epsilon_{\text{эфф}}$?

Степень диссоциации димера, по определению, равна

$$\alpha = ([D]_0 - [D])/[D]_0 = (1/2[M])/ (1/2[M]_0) = \epsilon_{\text{эфф}}/\epsilon_M \quad (4),$$

где $[D]_0$ – концентрация димера до начала диссоциации (сразу после приготовления раствора), $[D]$ – равновесная концентрация димера.

Легко получить уравнение, связывающее константу равновесия $K = [M]^2/[D]$ и степень диссоциации:

$$K = 4\alpha^2[D]_0/(1 - \alpha) = 2\alpha^2[M]_0/(1 - \alpha) \quad (5)$$

или, учитывая уравнение (4),

$$K = 2[M]_o(\varepsilon_{\text{эфф}})^2 / [\varepsilon_M(\varepsilon_M - \varepsilon_{\text{эфф}})] \quad (6)$$

Откуда

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = -(2/K\varepsilon_M)(\varepsilon_{\text{эфф}})^2[M]_o + \varepsilon_M \quad (7)$$

Это – уравнение прямой в координатах $(\varepsilon_{\text{эфф}})^2[M]_o$, $\varepsilon_{\text{эфф}}$.

Используя данные, приведенные в табл.1, постройте график в этих координатах и определите из него значения ε_M и K . Используя стандартную программу, определите доверительный интервал для этих значений при 95%-ном уровне надежности.

Как уменьшить ошибку в определении константы равновесия? Можно ли для этой цели расширить приведенные в табл.1 значения, проведя измерения A_M для более высоких концентраций $[M]_o$? Какие еще методы определения константы равновесия этой реакции вы можете предложить?

3. Определив константу равновесия при 20°C, рассчитайте для этой температуры степень диссоциации в случае $[M]_o = 0,1; 0,01$ и $0,001$ моль/л. Сравните полученные значения с качественными выводами о сдвиге равновесия, которые вы сделали, рассматривая рис.2.

4. Для определения энтальпии процесса диссоциации димера ΔH можно определить указанным в п.2 методом константу равновесия K при нескольких температурах и затем, как обычно, воспользоваться ее зависимостью от температуры:

$$d \ln K / dT = \Delta H / RT^2 \quad (8)$$

Чем плох этот метод?

Практически удобнее для определения ΔH использовать зависимость интенсивности полосы поглощения димера от температуры. (Можно ли для этой цели использовать полосу поглощения мономера и почему?) При этом для расчета ΔH не требуется знать величину молярного коэффициента поглощения димера ε_D . Для полосы поглощения димера можно записать

$$A_D = \varepsilon_D [D] l \quad (9)$$

Если считать, что в разбавленных растворах равновесие практически полностью сдвинуто в сторону мономера (насколько это предположение оправдано?), то

$$K = [M]^2 / [D] \approx [M]_o^2 / [D] \quad (10)$$

и тогда (поскольку $[M]_o = \text{const}$) из (10) с учетом (8) получаем

$$d \ln K / dT = -d \ln [D] / dT = -d \ln A_D / dT = \Delta H / RT^2 \quad \text{или}$$

$$\ln A_D = \Delta H / RT + \text{const} \quad (11)$$

Это – уравнение прямой в координатах $\ln A_D$, $1/T$, из наклона которой можно определить значение ΔH .

В табл.2 приведены интенсивности в максимуме поглощения димера A_d при нескольких температурах. Определите по этим данным значение энтальпии диссоциации димера ΔH .

Таблица 2.

Зависимость интенсивности полосы димера (с поправкой на "хвост" коротковолнового поглощения $t\text{-BuNO}$) от температуры для $[M]_0 = 3,65 \times 10^{-3}$ моль/л и $l = 0,5$ см

$t / ^\circ\text{C}$	20	30	39	48	65
A_d	1,85	0,98	0,57	0,345	0,20

Каждый спектр записан после достижения равновесия, для чего требуется время около 40 мин при температуре 20°C , около 10 мин при температуре 30°C и около 1 мин или меньше при более высоких температурах.

Как и раньше, определите погрешность найденного значения ΔH . Зная константу равновесия при одной температуре и энтальпию процесса, определите изменение энтропии при диссоциации димера ΔS . Сравните полученные значения ΔH и ΔS с аналогичными данными для обратимой реакции диссоциации в системе оксидов азота: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (эти значения найдите в литературе или рассчитайте из термодинамических данных для оксидов азота, взятых из справочника).

Теперь, зная все термодинамические параметры, вы можете рассчитать равновесие в растворах $t\text{-BuNO}$ при любой концентрации и температуре.

5. Вернитесь к рис.2 и, рассчитав константу равновесия для приведенных условий при двух температурах, оцените коэффициент поглощения димера ϵ_d при этих температурах, используя уравнения (9, 10).

На этом завершается определение спектральных и термодинамических характеристик для изучаемой системы. Перейдем к экспериментальному определению ее кинетических параметров – констант скорости прямой и обратной реакции k_1 и k_{-1} , соответствующих энергий активации E_1 и E_{-1} и предэкспоненциальных множителей A_1 и A_{-1} . Оказывается, что для этого достаточно определить из эксперимента только один параметр – константу скорости прямой реакции k_1 при нескольких температурах. Остальные величины можно будет рассчитать, используя данные по термодинамике реакции.

Можно предложить по крайней мере три метода определения константы скорости k_1 из спектрофотометрических данных. Обсудите эти способы и выберите наиболее рациональный.

6. Релаксационный метод с использованием "концентрационного скачка".

Готовят достаточно концентрированный (порядка 0,1 моль/л) раствор $t\text{-BuNO}$ в неполярном растворителе (например, в CCl_4 или в углеводороде – гептане, изоктане и т.п.) и выдерживают его при комнатной температуре до достижения равновесия, на что требуется примерно 1 ч. Оптическую кварцевую кювету наполняют растворителем (не доверху!) и ставят ее в термостатируемый держатель спектрофотометра (через держатель циркулирует вода из термостата с заранее заданной температурой). Когда кювета примет температуру держателя (на это требуется около 10 мин), в нее быстро вводят (например, с помощью шприца) небольшой объем приготовленного концентрированного синего раствора, так что общий объем раствора в кювете (обычно около 3 мл) становится достаточным для регистрации. Затем содержимое кюветы быстро и энергично перемешивают вручную с помощью стеклянной мешалки. Концентрацию и объем вводимого раствора следует подобрать так, чтобы:

а) произошло достаточно сильное (примерно в 10 раз) разбавление раствора (иначе температура после введения раствора в кювету слишком сильно отклонится от заданной и придется снова ждать установления теплового равновесия, а за это время реакция успеет пройти на значительную глубину);

б) начальное оптическое поглощение раствора в максимуме поглощения димера (294 нм) A_0 должно быть немного больше верхнего значения установленной на приборе шкалы (например, если прибор настроен на измерения в диапазоне от 0 до 1, надо получить $A_0 = 1,05$ или немного больше. Используя полученные ранее значения константы равновесия K , можно рассчитать, какой объем раствора t -BuNO, взятого при комнатной температуре, следует ввести в кювету с растворителем, чтобы в первый момент после разбавления получить, например, $A_0 = 1,1$.

В результате резкого разбавления раствора равновесие димер – мономер начнет сдвигаться (в какую сторону?), пока не будет достигнуто новое равновесие, соответствующее новой, меньшей, концентрации $[M]_0$ при заданной температуре. Обозначим через A_d оптическое поглощение димера после достижения равновесия. Таким образом, величина A_d в ходе релаксации будет монотонно изменяться от A_0 до A_d . Кинетика этого процесса и используется для определения константы k_1 (кстати, в этом еще одна причина необходимости сильного разбавления раствора: если оно будет небольшим, равновесие сдвинется слабо, изменения A_d будут небольшими, и это снизит точность кинетических измерений).

После введения раствора в кювету и включения прибора на регистрацию изменений A_d при $\lambda = \text{const}$ (кинетический режим измерений) прибор некоторое время будет слегка "зашкален" (это для него не вредно), причем за это время температура раствора в кювете еще больше приблизится к заданной термостатом. Затем начнется регистрация кинетики процесса релаксации.

Легко показать, что зависимость от времени оптического поглощения в максимуме полосы димера A (вернее, $A - A_\infty$, где A_∞ – поглощение димера после достижения равновесия) следует кинетике 1-го порядка, так что момент начала регистрации не имеет значения. Действительно, скорость приближения к равновесию для обратимой реакции описывается уравнением

$$d[D]/dt = -k_1[D] + k_{-1}[M]^2 \quad (12)$$

Поскольку условия опыта таковы, что концентрацию мономера можно считать постоянной (вспомните, чему равна степень диссоциации при $[M]_0 \approx 0,01$ моль/л), скорость обратной реакции тоже постоянна:

$$k_{-1}[M]^2 \approx k_{-1}[M]_0^2 = \text{const} \quad (13).$$

Интегрирование уравнения (12) с учетом уравнения (13) и начальных условий регистрации кинетики (при $t = 0$ $[D] = [D]_0$) и термодинамических соотношений $k_1/k_{-1} = K$ и $[M]_0^2/K \approx [D]_\infty$ ($[D]_\infty$ – равновесная концентрация димера в разбавленном растворе при данной температуре) дает

$$\ln([D] - [D]_\infty) = -k_1 t + \ln([D]_0 - [D]_\infty) \quad (14).$$

Если вместо концентраций подставить соответствующие величины оптического поглощения, то после сокращения на длину оптического пути l получим

$$\ln(A - A_\infty) = -k_1 t + \ln(A_0 - A_\infty) \quad (15)$$

В соответствии с уравнением (15), можно из кинетики релаксации системы к равновесию определить константу скорости прямой реакции k_1 , а проведя подобный эксперимент несколько раз при разных температурах, можно определить также E_1 . Изобразите (качественно) на одном графике три кинетические кривые, которые должны получиться при использовании метода концентрационного скачка при трех разных температурах опыта (например, при 10, 20 и 30°C). Обратите внимание, что в при использовании метода концентрационного скачка начальные и текущие значения $[Д]$ и A_d больше равновесных значений. (Можно ли получить k_1 , не дожидаясь равновесного значения A_∞ ?)

7. Релаксационный метод с использованием температурного скачка.

В рассмотренном выше методе система приближалась к равновесию со стороны концентраций димера, больше равновесных. Можно провести опыт и так, что система будет приближаться к равновесию со стороны меньших (по сравнению с равновесными) концентраций. Отклонения от равновесия в эту сторону можно достичь повышением температуры. Для этого в тонкую ($l = 0,1$ см) кювету наливают достаточно концентрированный раствор $t\text{-BuNO}$; при этом равновесное для выбранной температуры значение A_∞ не должно выходить за пределы шкалы прибора. Нагревая кювету горячей (65 – 70°C) водой, добиваются достаточно полной диссоциации димера, при которой его оптическое поглощения весьма мало. Затем кювету помещают в более холодную воду, температура которой равна температуре кюветодержателя в приборе (температура опыта); для этого можно просто воспользоваться водой в термостате. Как только кювета охладится до этой температуры, на что потребуется 1 – 2 мин (в воде тонкая кювета охлаждается быстрее, чем в металлическом кюветодержателе), ее быстро вытирают насухо, вставляют в прибор и регистрируют изменение со временем оптического поглощения димера в его максимуме. Если бы димер продиссоциировал нацело, а охлаждение кюветы произошло мгновенно, то запись кинетики релаксации началась бы с нулевого поглощения. В действительности это не так, поскольку даже при повышенной температуре в растворе остается часть димера (см. табл. 2), а кроме того, при охлаждении кюветы реакция успевает пройти на некоторую глубину; поэтому кинетическая кривая начинается с некоторого значения A_0 . Однако первый порядок реакции позволяет определить k_1 независимо от того, с какого значения A_0 началась регистрация кинетики. Конечно, чем больше разность значений $A_t - A_0$, тем больше точность измерения. Чтобы "мертвое время" (от начала охлаждения до начала записи кинетики) было как можно меньше, используют тонкую кювету (она охлаждается значительно быстрее).

Изобразите (качественно) на одном графике три кинетические кривые, которые должны получиться при использовании метода температурного скачка при трех разных температурах опыта (например, при 10, 20 и 30°C). Обратите внимание на то, что чем выше температура, тем быстрее система приближается к равновесию, но тем меньше равновесное значение A_∞ . Чем кинетическое уравнение для определения k_1 в этом случае будет отличаться от уравнения (15)? Можно ли получить k_1 , не дожидаясь равновесного значения A_∞ ?

8. Модифицированный метод концентрационного скачка.

При использовании этого метода эксперимент проводят иначе, чем описано в п.6. Стандартную кювету заполняют растворителем (около 3 мл) и выдерживают в кюветодержателе при заданной температуре примерно 10 мин. Затем, не вынимая кювету из прибора, в нее вносят очень малое количество кристаллического димера и энергично перемешивают несколько секунд до полного растворения. Сразу после растворения кристаллов димера в растворе практически нет мономера, а начальная концентрация димера значительно превышает равновесную. Поэтому прибор регистрирует уменьшение со временем оптического поглощения в максимуме димера. Из полученной кинетической кривой рассчитывают k_1 .

Зная ϵ_d , оцените, какова должна быть масса кристаллов, внесенных в кювету с 3 мл растворителя, чтобы начальное значение A_0 для поглощения димера было немного больше 1 (предполагается, что прибор настроен на диапазон оптического поглощения от 0 до 1). Возможно ли отмерить такое количество с помощью аналитических весов и затем перенести количественно кристаллы в кювету?

Очевидно, что если бы реакция была необратимой, то из зависимости A_d от времени t можно было определить k_1 , не дожидаясь окончания реакции (поскольку в таком случае $A_\infty = 0$). Можно ли так поступать в данном случае? Оцените степень необратимости реакции, сравнив начальную скорость прямой реакции и скорость обратной реакции после достижения равновесия. Оцените значение A_∞ ; надо ли его учитывать при расчетах и, соответственно, использовать уравнение (15)?

8. Определив константу скорости k_1 при 3 – 4 температурах, например, при 10, 20 и 30°C (можно ли существенно расширить температурный диапазон, а если нет, то почему?), рассчитайте значения энергии активации E_1 и предэкспоненциального множителя A_1 для прямой реакции и погрешности для них. Предварительно оцените погрешность в определении k_1 ; от чего она больше зависит – от ошибки в определении оптического поглощения димера A_d в разные моменты времени, от ошибки в измерении времени или от неточности измерения температуры в кювете (обычно $\pm 0,5^\circ\text{C}$)? Как можно уменьшить ошибку в измерении энергии активации E_1 ?

9. Рассчитайте, используя имеющиеся у вас данные, энергию активации обратной реакции E_{-1} и нарисуйте в масштабе энергетический профиль (координату реакции) для переходов димер – мономер. Сравните его с энергетической диаграммой для системы $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$. Если есть различия, объясните их. Теперь вам осталось определить последний еще не известный параметр – предэкспоненциальный множитель для обратной реакции A_{-1} . Как его рассчитать? Сравните полученные значения A_1 и A_{-1} с "нормальными" предэкспонентами для моно- и бимолекулярных реакций. Если есть значительные отличия, объясните их. Каковы могут быть причины для значительных отклонений предэкспоненциального множителя от «нормальных» значений для моно- и бимолекулярных реакций? Попробуйте найти в литературе (например, в справочниках по кинетике химических реакций) соответствующие примеры.